



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 G11B 5/60, 21/21	A1	(11) 国際公開番号 WO96/22597 (43) 国際公開日 1996年7月25日 (25.07.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00060 (22) 国際出願日 1996年1月17日 (17.01.96) (30) 優先権データ 特願平7/5264 1995年1月17日 (17.01.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒104 東京都中央区新川二丁目31番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 渡辺 尚(WATANABE, Hisashi)[JP/JP] 〒292 千葉県木更津市畑沢南3-10-6 Chiba, (JP) 田中 隆(TANAKA, Takashi)[JP/JP] 〒292 千葉県君津市八重原1338-1 Chiba, (JP) 鎮守博之(CHINJU, Hiroyuki)[JP/JP] 〒266 千葉県千葉市緑区平川町1355 Chiba, (JP) 岡 誠吾(OKA, Seigo)[JP/JP] 河村総一郎(KAWAMURA, Seichiro)[JP/JP] 〒292 千葉県君津市八重原1338-1 Chiba, (JP)		葉山妙子(HAYAMA, Taeko)[JP/JP] 〒292 千葉県木更津市東中央3-6-18-102 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 成瀬勝夫, 外(NARUSE, Katsuo et al.) 〒105 東京都港区西新橋2丁目11番5号、呉ビル5階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, KR, SG, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : LAMINATE (54) 発明の名称 積層体 (57) Abstract A laminate comprising a conductor, such as a stainless steel foil, and a polyimide precursor resin layer and a photosensitive resin layer successively formed on the conductor, or a laminate for the preparation of an HDD suspension, comprising a stainless steel foil and a polyimide precursor resin layer and a photosensitive resin layer successively formed on the stainless steel foil. In particular, the use of a resin having repeating units derived from specified aromatic diamine and aromatic carboxylic dianhydride as the polyimide precursor resin enables an insulator to be very easily fabricated on the conductor with high fabrication accuracy and excellent reliability and, when the laminate is used in the production of an HDD suspension, enables an HDD suspension integral with circuit wiring to be provided with high accuracy.		

(57) 要約

本願発明は、ステンレス箔のような導体上にポリイミド前駆体樹脂層と感光性樹脂層が逐次に形成された積層体であり、また、ステンレス箔上にポリイミド前駆体樹脂層と感光性樹脂層とが逐次に形成された積層体からなるHDDサスペンションの製造に用いられる積層体である。特に、ポリイミド前駆体樹脂として、特定の芳香族ジアミンと芳香族カルボン酸二無水物から導かれる繰返し単位を有する樹脂を用いることにより、加工精度が高かつ信頼性に優れた絶縁体を導体上で極めて容易に加工し得るほか、HDDサスペンション製造用材料としては、回路配線が一体化されたHDDサスペンションを精度良く得ることができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出版をパンフレット第一頁にPCT加盟国を固定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LR	レソト	RO	ルーマニア
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	RU	ロシア連邦
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バハマ	GB	イギリス	LU	ルクセンブルグ	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GG	ギブラルター	LV	ラトヴィア	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MC	モナコ	SS	南スーダン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MD	モルドバ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	HE	ハンガリー	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MK	マケドニア共和国	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	ML	マリ	TR	トルコ
CG	コンゴ	IT	イタリア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CN	中国	KE	ケニア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CU	キューバ	KR	大韓民国	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム

・ 明 細 書

積層体

技 術 分 野

本発明は、HDDサスペンション用材料等に適した積層体に関するものである。

背 景 技 術

従来端子部の露出等を目的として絶縁体部を部分的に導体から除去することがしばしば行われている。その際打ち抜いた絶縁フィルムを導体と張り合わせた後、導体部をパターンニングする手法や、パターンニングした導体の下部の絶縁体を特殊な薬品を用いて除去する手法（特開昭52-22071号公報）やレーザー等を用いて除去する手法（特開昭62-291087号公報）が用いられている。前者の場合、打ち抜きにより加工するため、精度がでにくい問題や金型等の費用がかかる問題があった。また、後者の場合、強アルカリ等の危険な薬品やレーザー、プラズマ等の高価な機器を必要とし、生産性も低い問題があった。

また従来、HDD（ハードディスクドライブ）サスペンションは、ステンレス箔をエッチング加工して製造されるが、そのサスペンションの先端部に薄膜磁気ヘッドを搭載した後、金線でワイヤーボンディングして実装されており、そのHDDの一般的な構成については、P E T E R O T E C H 第 1 8 巻 第 1 1 号 第 3 5 1 頁 に 示 され ている。

しかし、近年、その小型化、高密度化、高容量化等の

動きが活発に検討されており、それにつれてサスペンション（スライダー）の低浮上化が必須の課題になっているが、この観点からすると、従来の金線はその低浮上化の障害となり、また、その空気抵抗により高速化の弊害にもなっていた。

この問題の解決方法として、特開昭 6 0 - 2 4 6 0 1 5 号公報に見られるように、ステンレス箔上に直接絶縁体であるポリイミド樹脂をパターン形成し、更にその上に銅による回路形成を行うことが試みられている。

しかしながら、これらの技術においても、微細な回路形成が困難であったりする問題があった。更に、ポリイミド樹脂の下地であるステンレス箔との接着力が不十分であったり、あるいは、ポリイミド前駆体のアルカリによるエッチング時間が長くて工業化が困難である等の問題を潜在的に有していた。

本発明の目的は、信頼性と加工精度に優れ、かつ作業性に優れた、絶縁体を加工した回路基板を得ることができる積層体を提供することにある。

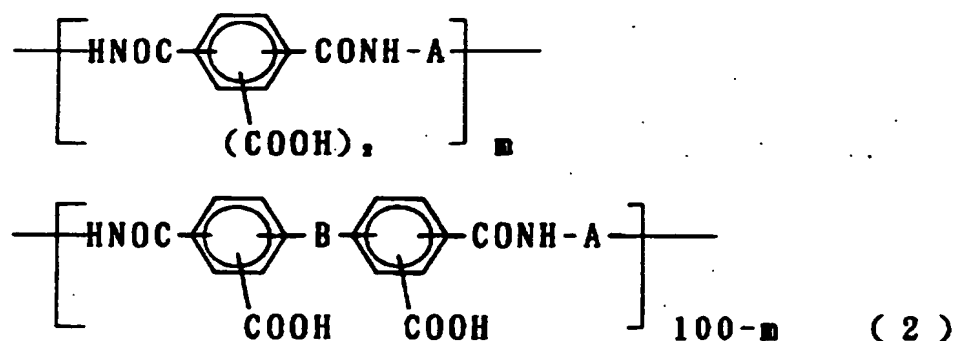
また、本発明の他の目的は、信頼性と加工性に優れた H D D サスペンション用積層体を提供することにある。

発 明 の 開 示

すなわち、本発明は、導体上にポリイミド前駆体樹脂層と感光性樹脂層が逐次に形成された積層体である。

また、本発明は、ステンレス箔上にポリイミド前駆体樹脂層と感光性樹脂層とが逐次に形成された積層体からなる H D D サスペンションの製造に用いられる積層体で

あり、好ましくはそのポリイミド前駆体樹脂が下記一般式(2)



(但し、式中 A は任意の 2 価の炭素数 17 以下の芳香族残基を示し、B は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{O}-$ の何れかを示し、m は 0 ~ 100 の整数である) で表される構成単位を主構成単位として有する樹脂である HDD サスペンション用積層体である。

感光性樹脂層としては任意の構造が選択可能であり、ネガ型ポジ型いずれも可能である。感光性樹脂は通常紫外線反応型、電子線反応型等があり、構成としてはベースオリゴマー、反応性希釈剤、光開始剤、光増感剤、顔料、重合防止剤等により成っている。ベースオリゴマーとしてはエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート等がある。

特に感光性樹脂としては紫外線硬化型のアクリル型樹脂が、ポリイミド前駆体樹脂層のエッチングの際の耐アルカリ性、耐水浸透性の点で好ましい。特に好ましくは酸により現像、剝離できるアクリル型の感光性樹脂であ

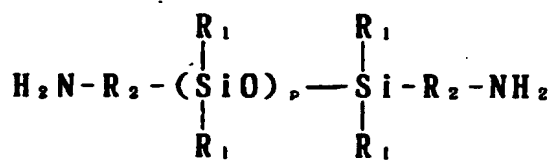
る。その厚みとしては $2\ \mu\text{m}$ から $100\ \mu\text{m}$ までが好ましく、それ未満であれば加工精度は高いものの、膜強度が不足しポリイミド前駆体樹脂層をエッチングする際剥がれ等の問題を生じ易い。 $100\ \mu\text{m}$ を越えると強度が大きく信頼性は高いものの、加工精度が落ち、また高価になる。

ポリイミド前駆体樹脂はジアミン化合物（又はその誘導体）とテトラカルボン酸無水物（又はその誘導体）とを極性溶媒中 $0\sim 200\ ^\circ\text{C}$ で反応させて合成される。この際イミド化反応が起きると溶解性が低下したり、パターンニングの際エッチング時間が長くなり好ましくない。

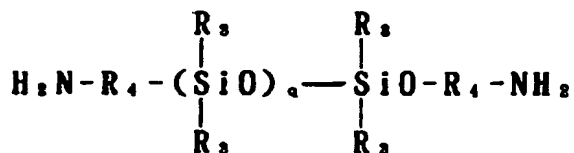
極性溶媒としてはN-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルスルフォキシド（DMSO）、硫酸ジメチル、スルホラン、ブチロラクトン、クレゾール、フェノール、ハロゲン化フェノール、シクロヘキサノン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ダイグライム等が挙げられる。

ジアミン化合物（又はその誘導体）としてはp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2'-メトキシ-4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1,2'-ビス(アニリノ)エタン、ジアミノジフェニ

ルスルホン、ジアミノベンズアニリド、ジアミノベンゾエード、ジアミノジフェニルスルフィド、2,2-ビス(p-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,5-ジアミノナフタレン、ジアミノトルエン、ジアミノベンゾトリフルオライド、1,4-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-(p-アミノフェノキシビフェニル、ジアミノアントラキノ、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)ジフェニルスルホン、1,3-ビス(アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(アニリノ)オクタフルオロプロパン、1,5-ビス(アニリノ)デカフルオロプロパン、1,7-ビス(アニリノ)テトラデカフルオロプロパン、下記一般式



又は



(但し、式中 R_2 及び R_4 は 2 価の有機基を示し、 R_1 及び R_3 は 1 価の有機基を示し、 p 及び q は 1 より大きい整数を示す) で表されるジアミノシロキサン、2,2-ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロ

プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(2-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3,5-ジメチルフェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3,5-ジトリフルオロメチルフェニル]ヘキサフルオロプロパン、p-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(4-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ベンジジン、3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン、オクタフルオロベンジジン、3,3'-メトキシベンジジン、o-トリジン、m-トリジン、2,2',5,5',6,6'-ヘキサフルオロトリジン、4,4''-ジアミノターフェニル、4,4'''-ジアミノクォーターフェニル等のジアミン類、並びにこれらのジアミンとホスゲン等の反応によって得られるジイソシアネート類がある。

これらの任意のジアミン化合物（又はその誘導体）が使用可能であるが、その主成分としては、前記一般式（2）に示される主構成単位を形成するジアミン化合物、すなわちAが2価の炭素数17以下の芳香族残基である

ジアミン化合物であることが好ましい。炭素数が 17 を超えるジアミン化合物が主成分である場合、ポリイミド前駆体層をアルカリでエッチング加工する工程でその時間が極端に長くなり、生産性が劣り、また、高精度の加工が困難となる。従って、ジアミン化合物中の 80 モル % 以上が炭素数 17 以下の芳香族ジアミン化合物であるのが望ましい。

また、テトラカルボン酸無水物（又はその誘導体）としては次の様なものが挙げられる。なお、ここではテトラカルボン酸として例示するが、これらのエステル化物、酸無水物、酸塩化物も勿論使用できる。ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸、2,2-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、3,4,9,10-テトラカルボキシペリレン、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸等がある。また、トリメリット酸及びその誘導体も挙げられる。

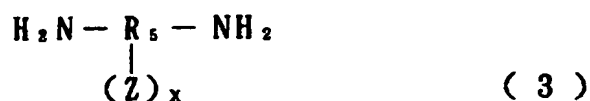
これらのテトラカルボン酸無水物（又はその誘導体）において、主成分としては、前記一般式（２）に示される主構成単位を形成する酸無水物であることが好ましく、具体的には、無水ピロメリット酸、３，３'，４，４'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、３，３'，４，４'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、及び３，３'，４，４'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸等が挙げられる。これらは、酸無水物中の８０モル％以上であることがよい。

また、前記一般式（２）においては、 m は存在割合を示す数であり、０～１００の範囲であるが、好ましくは３０～１００の範囲である。更に、主構成単位とすると、ポリイミド前駆体中の構成単位の６０モル％以上、好ましくは８０モル％以上であることをいう。

これら以外の酸無水物化合物の場合には、ポリイミド前駆体層のアルカリによるエッチング工程において長時間が必要であったり、高精度の加工が困難になる等の問題が生じる。

また、反応性官能基を有する化合物で変成し、架橋構造やラダー構造を導入することもできる。例えば、次のような方法がある。

（ａ）下記一般式（３）で表される化合物で変成することによって、ピロロン環やイソインドロキナゾリンジオン環等を導入する。



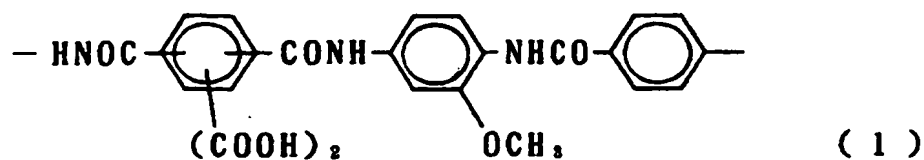
〔但し、式中 R_5 は $2 + X$ 価（ X は 1 又は 2 である）の芳香族残基を示し、 Z は $-NH_2$ 基、 $-CONH_2$ 基又は $-SO_2NH_2$ 基から選択された置換基であってアミノ基に対してオルソ位である〕

（b）重合性不飽和結合を有するアミン、ジアミン、ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸の誘導体で変成して硬化時に橋かけ構造を形成する。不飽和化合物としては、マレイン酸、ナジック酸、テトラヒドロフタル酸、エチルアニリン等が使用できる。

（c）フェノール性水酸基あるいはカルボン酸を有する芳香族アミンで変成し、この水酸基又はカルボキシル基と反応し得る橋かけ剤を形成する。

本発明はこの様にして得られたポリイミド前駆体を感光性樹脂層と接してフィルム状に設けるわけであるが、その樹脂層の硬化後の熱膨張係数は $5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。特に HDD 用サスペンション用途においては、熱膨張係数が $5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ を越えるとイミド化反応等の高温熱処理後冷却時に回路が反ってしまい、実用上支障が生じ易い。

更に好ましくは下記一般式（1）



で示される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体であり、熱膨張係数が小さく、かつ加工性等に優れている。

これらの繰り返し単位の他に熱膨張係数のコントロール、あるいは機械的特性の調整等を目的として、前記化合物等を用いて共重合あるいはブレンドすることも可能である。また種々の特性改良を目的として無機質、有機質、又は金属等の粉末、繊維、チョブドストランド等を混合して使用することもできる。また硬化時の回路の酸化を防ぐ目的で酸化防止剤等の添加剤あるいは接着性の向上を目的としてシランカップリング剤を加えることも可能である。また可とう性の向上あるいは流れ性、接着性の向上等を目的として異種のポリマーをブレンドすることも可能である。更に必要に応じ、ポリイミド樹脂層を多層にすることも可能である。

ポリイミド前駆体樹脂層の厚みは $2 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ がよく、それ未満であると、回路の絶縁に対する信頼性に乏しく、また折り曲げ等の機械的特性が低い。 $300 \mu\text{m}$ を越えるとイミド化反応の際劣化反応が生じ易くなり、 $100 \mu\text{m}$ を超えるエッチングの加工精度が乏しくなる。

導体としては、銅箔、アルミ箔、ステンレス箔等の任意の箔を使用できる。HDDサスペンション用材料としては、弾性率の点から、ステンレス箔が好ましい。そして、その厚みについては任意であるが、製造上、加工上から $200 \mu\text{m}$ 以下がよい。特に、HDDサスペンション用途の材料としては、製造上、加工上の理由から、1

0 ~ 70 μm の範囲であるのが好ましい。箔の厚みが70 μm を超えると、HDDに使用時に低浮上化が困難であったり、また、サスペンションへの折り曲げ加工あるいはステンレスのエッチング加工が困難であって好ましくなく、反対に、10 μm 未満であると、サスペンションとしての弾性が不足して好ましくない。それらの箔の表面を、接着力の向上等を目的として粗化处理したり、合金層、プライマー層を形成しても差し支えない。

本発明の積層体は、通常導体上にポリイミド前駆体層を塗工乾燥し、更に感光性樹脂を塗工乾燥して形成される。塗工後のポリイミド前駆体樹脂溶液の乾燥は感光性樹脂あるいは離形フィルムの劣化を起こさない範囲で選択可能であるが、好ましくは180℃以下である。その温度を越えるとイミド化反応が起こり、ポリイミド前駆体のパターニングの際エッチング時間が長くなり、好ましくない。感光性樹脂層の乾燥も、その感光性の低下を起こさない範囲で選択可能であるが、好ましくは、150℃以下である。

この様に積層体を形成した後、塵埃等からの保護のため、感光性樹脂層の上に保護フィルムを張り合わせることがよい。保護フィルムとしてはポリエステルフィルム、ポリロピレンフィルム、ポリイミドフィルム等の一般のフィルムが選択可能であり、加工後の離形性を増すためにシリコン化合物等の離形剤が表面にコートされたフィルムを使用しても良い。

この様にして得られた積層体は感光性樹脂層を任意の

パターンに露光、現像後、アルカリ溶液を用いてポリイミド前駆体層をエッチングする。エッチングに際し、その速度を上げる為に、加温することも可能である。

その後、感光性樹脂層を剝離してポリイミド前駆体層を硬化させる。硬化条件は任意であるが、ポリイミドの特性をだす上で200℃以上、好ましくは250℃以上の温度で硬化させる。加熱方法としては熱風オーブン等を用いたバッチ熱処理あるいはロールツーロールの加熱の何れでも可能である。

HDD用サスペンション、好適には、ジンバルとロードビームとを一体化してこれに直接回路線を形成したHDD用サスペンションを製造する場合、上記のようにしてステンレス箔上に絶縁層であるポリイミド樹脂層をパターン化して形成するのであるが、サスペンションに加工するためには、更にこのパターン化された絶縁樹脂上に任意の方法で導体を形成する。例えば、スパッタリングで銅やニッケル等の金属の薄層をポリイミド樹脂上に設け、その後電解法により銅等の導体をメッキする。

これらのメッキ工程において、必要に応じ、感光性樹脂を使用して配線パターンを描くためにメッキが不必要なポリイミド樹脂、スパッタ面あるいはステンレス面上等を保護することも可能である。

このメッキ配線は、必要に応じ、更にニッケル／金等のメッキ層を表面に設け、腐食防止等の処理を行うことも可能であり、また、絶縁を目的として最上層部にポリイミド等の樹脂を更に設けることも可能である。

次に、このようにして配線が付与されたステンレス箔を加工してサスペンションに最終加工するのであるが、外形加工としてはステンレス箔のエッチング、あるいは打ち抜き加工が施される。

更に、曲げ加工が施され、必要に応じてその歪みをとるための熱処理を行い、サスペンションが完成する。

サスペンションの形状としては、前述の公知の文献に見られるように、目的に応じて任意の形状がとられる。また、アセンブリ工程においては、この基板上に薄膜磁気ヘッド、MRヘッド等のヘッド部がかなりの高温下で実装される。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されないことは勿論である。

熱膨張係数は、イミド化反応が十分終了した試料を用い、サーモメカニカルアナライザー（TMA）を用いて行い、250℃に昇温後10℃/minで冷却して240℃から100℃までの平均の熱膨張係数を算出して求めた。

耐ハンダ性は、76%RHで24時間放置した回路をハンダ浴に1分間浸漬し、膨れ、剥がれの生じない最高の温度を10℃刻みで調べた。

加工精度は、直径が10μm刻みで異なる円形のパターンを用いポリイミド前駆体樹脂層をエッチング加工して目視により良好な形状を有する直径の大きさにより判定した。あるいは、別の方法として、加工精度は、幅1

00 μ m のラインと幅 100 μ m のギャップとが交互にパターン化されたネガフィルムを用いて加工し、そのポリイミド層断面を観察してエッチファクターを算出して求めた。エッチファクター (f) は下記の算出式を用いた。

$$f = 2d / (t_1 - t_2)$$

(ここで、 t_1 は断面の台形の下底の長さ、 t_2 は断面の台形の上底の長さ、及び d はポリイミド層の厚さを示す)

合成例 1

温度計、塩化カルシウム管、攪拌棒及び窒素吸込口を取り付けた 300 ml の 4 つ口フラスコに毎分 200 ml の窒素を流しながら、2'-メトキシ-4,4'-ジアミノベンズアニリドを 0.07 モル及び 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 0.03 モルを 220 ml の DMAc (ジメチルアセトアミド) 中に攪拌溶解させた。この溶液を水冷浴中で 10 °C 以下に冷却しながら、無水ピロメリット酸 0.10 モルを徐々に添加し反応させた。その後約 2 時間室温で攪拌を続け重合反応を行なった。褐色透明の粘稠なポリイミド前駆体溶液が得られた。

合成例 2

温度計、塩化カルシウム管、攪拌棒及び窒素吸込口を取り付けた 300 ml の 4 つ口フラスコに毎分 200 ml の窒素を流しながら、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 0.10 モルを 220 ml の NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 中に攪拌溶解させた。この溶液を水冷浴中

で 10℃以下に冷却しながら、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物 0.05 モルと無水ピロメリット酸 0.05 モルを徐々に添加し反応させた。その後約 2 時間室温で攪拌を続け重合反応を行なった。褐色透明の粘稠なポリイミド前駆体溶液が得られた。

合成例 3

温度計、塩化カルシウム管、攪拌棒及び窒素吸込口を取り付けた 300 ml の 4 口フラスコに毎分 200 ml の窒素を流しながら、4,4'-ジアミノジフェニルメタン 0.10 モルを 220 ml の DMAc (ジメチルアセトアミド) 中に攪拌溶解させた。この溶液を水冷浴中で 10℃以下に冷却しながら、BTDA (3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物) 0.10 モルを徐々に添加し反応させた。その後約 2 時間室温で攪拌を続け重合反応を行なった。黄色透明の粘稠なポリイミド前駆体溶液が得られた。

合成例 4

4,4'-ジアミノジフェニルメタンに代えて 1,4-ビス (p-アミノフェノキシ) ベンゼンを用いた以外は、上記合成例 3 と同様にしてポリイミド前駆体溶液を合成した。

合成例 5

BTDA (3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物) に代えて DSDA (3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物) を用いた以外は、上記合成例 3 と同様にしてポリイミド前駆体溶液を合成した。

合成例 6.

B T D A (3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物) に代えて B P D A (3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物) を用いた以外は、上記合成例 3 と同様にしてポリイミド前駆体溶液を合成した。

実施例 1

市販の厚さ 35 μm 電解銅箔 (三井金属 (株) 製) の粗面上に合成例 1 で得られたポリイミド前駆体樹脂溶液を乾燥後の厚みが 40 μm になるように塗布し、120 $^{\circ}\text{C}$ で 6 分間乾燥した。更にその上に市販の酸現像型アクリル系感光性樹脂 (東京プロセス (株) 製 N C A R) を乾燥後の厚みが 20 μm になるように塗布後 110 $^{\circ}\text{C}$ で 1 分間乾燥した。更にその上に厚さ 15 μm のポリエステルフィルムをラミネートして、銅箔 / ポリイミド前駆体樹脂層 / 感光性樹脂層 / 保護フィルムの 4 層の積層体を得た。

得られた積層体の保護フィルムに接して 10 $\text{cm} \times 10 \text{ cm}$ の前述の円形のパターンを有するネガフィルムを置き、ハイテック (株) 製 放電型露光装置 3000 N E L を用いて約 100 $\text{m m N J} / \text{c m}^2$ の露光を行った後、保護フィルムを剥がした後で簡易型シャワー装置を用いて 0.5 % の乳酸水溶液で 30 $^{\circ}\text{C}$ で水圧 1 $\text{k g} / \text{c m}^2$ で 30 秒間現像した。

この感光性樹脂層のみがパターン化された基板を水酸化ナトリウム 10 % 水溶液を用いて簡易型シャワー装置により、液温 45 $^{\circ}\text{C}$ で水圧 1.5 $\text{k g} / \text{c m}^2$ 、35 秒エッチング加工を行った後、更に温水により同じ条件で

エッチング加工を施したところ、剥き出しとなっていたポリイミド前駆体樹脂層はきれいに除去され、銅箔の下地が確認された。

続いて 10 % の乳酸水溶液を用いて 30 °C で 40 秒間水圧 1 kg / cm² のシャワーを施し、残っていた感光性樹脂の剝離を行った。次に得られた基板を水洗後、熱風オーブン中で 130 °C 10 分の熱処理を行った後、160、200、250、300 °C で各 2 分間逐次熱処理した。得られた基板は絶縁層として円形のパターンを有する厚さ 25 μm のポリイミド絶縁層を有し、その断面を観察したところ、空隙無く銅箔と接し、基板の外観は極めて良好であり、かつ平面性を有していた。

特性としては 350 °C のハンダに耐え、また手で折り曲げてもし裂れたりせずに高い機械的強度を有していた。更に前述のパターンによりその加工精度を評価したところ、100 μm の円形まできれいに加工されており、金型による打ち抜きよりはるかに高い加工精度を示した。この絶縁樹脂層の熱膨張係数を別途調べたところ、 $2.0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ であった。更に銅箔との接着力を測定したところ、0.5 kg / cm の十分な接着力を有し、手動により 10 回折り曲げてもし剝離は皆無であった。

実施例 2

合成例 2 で得たポリイミド前駆体樹脂溶液を用いて、実施例 1 と同様にして厚さ 25 μm のステンレス箔上にポリイミドを 10 μm 形成した後、評価を行った。耐ハンダ性は 330 °C で折り曲げ性も良好であり、基板の平

面性も優れていた。また加工精度も同様に $100\text{ }\mu\text{m}$ であった。熱膨張係数は $4.3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ であった。

実施例 3

合成例 3 で得たポリイミド前駆体樹脂溶液を用いて、実施例 1 と同様にして厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔上にポリイミドを $50\text{ }\mu\text{m}$ 形成した後、評価を行った。耐ハンダ性は 330°C で折り曲げ性も良好であり、加工精度は同様に $100\text{ }\mu\text{m}$ であった。熱膨張係数は $4.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ であった。

実施例 4

市販の厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ のステンレス箔（新日本製鐵(株)製）の上に合成例 1 で得られたポリイミド前駆体樹脂溶液を乾燥後の厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布し、 120°C で 3 分間乾燥した。

更に、その上に市販の酸現像型アクリル径感光性樹脂（東京プロセス(株)製 NCAR）を乾燥後の厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布し、 110°C で 1 分間乾燥した。

更に、その上に厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムをラミネートして、ステンレス箔／ポリイミド前駆体樹脂層／感光性樹脂層／保護フィルムからなる 4 層の積層体を得た。

その保護フィルムに接して前述の平行パターンのネガフィルムを置き、ハイテック(株)製放電型露光装置 3000NEL を用いて約 $150\text{ m m N J} / \text{c m}^2$ の露光を行った後、保護フィルムを剥がして簡易型シャワー装置により 0.1% 乳酸水溶液で 35°C 、水圧 $1\text{ k g} / \text{c m}^2$

の条件で60秒間現像した。

この感光性樹脂層のみがパターン化された基板を水酸化ナトリウム10%水溶液を用いて簡易型シャワー装置により液温15℃、水圧1.5 kg/cm²の条件で10秒間エッチング加工を行った後、更に40℃の温水により同じ条件でエッチング加工を施したところ、剥き出しとなっていたポリイミド前駆体樹脂層はきれいに除去され、ステンレス箔の下地が確認された。

続いて、10%の乳酸水溶液を用いて30℃、水圧1 kg/cm²の条件で40秒間のシャワーを施し、残っていた感光性樹脂の剝離を行った。

次に、得られた基板を水洗後、熱風オーブン中で130℃、10分間の熱処理を行った後、160℃、200℃、250℃、及び360℃で各2分間逐次熱処理した。

得られた基板は、絶縁層として約100 μmの平行パターンを有する厚さ7 μmのポリイミド絶縁層を有し、その断面を観察したところ、空隙無くステンレス箔と接し、基板の外観は極めて良好であった。

特性としては、350℃のハンダに耐え、十分な耐熱性を有し、その後の実装時においても問題のないレベルである。

更に、前述のパターンによりその加工精度を評価したところ、エッチファクター0.6であった。

この絶縁樹脂層の熱膨張係数を別途調べたところ、 $2.0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ であり、基板の反りはほぼ皆無であっ

た。

更に、ステンレス箔との接着力を測定したところ、 0.5 kg/cm の十分な接着力を有しており、実用状態のない範囲であった。

このパターン化された基板上に配線を形成するために、ポリイミド層上に銅をスパッタリングした後、それを電極として最終的に $5 \mu\text{m}$ の厚みの銅層を設けた。この層は、サスペンションとして用いるのに十分な接着力を有していた。

このようにして加工したステンレス／ポリイミド基板に前述のようにポリイミド上に配線を形成し、更にステンレスのエッチング／折り曲げ加工を施し、HDDサスペンションに加工した。

実施例 5 ～ 9

合成例 2 ～ 6 で得られたポリイミド前駆体樹脂溶液を用いて、実施例 1 と同様にして各々厚さ $25 \mu\text{m}$ のステンレス箔上にポリイミド層を $7 \mu\text{m}$ の厚さで形成し、実施例 1 と同様に評価を行った。

この際、アルカリでの浸漬とそれに続く温水でのエッチング時間は、各々の樹脂構造によって適正化して行った。結果を表 1 に示す。

【 表 1 】

		実 施 例					
		4	5	6	7	8	9
合 成 例 番 号		1	2	3	4	5	6
処 理 時 間 ： 秒	温 水	10	8	12	60	10	90
	ア ル カ リ	40	40	60	120	40	120
接 着 力 (kg/cm)		0.5	0.7	0.5	0.6	0.6	0.4
熱 膨 張 係 数 ($\times 10^{-6}$)		20	33	40	45	48	46
反 り		○	○	△	△	△	△
エッチファクター		0.6	0.8	0.7	0.5	0.8	0.4
耐 ハンダ 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)		350	350	320	330	320	340

産業上の利用分野

本発明の積層体は、加工精度が高くかつ信頼性に優れた絶縁体を導体上で極めて容易に加工し得るものである。HDDサスペンション製造用材料としては、回路配線が一体化されたHDDサスペンションを精度良く得ることができる。

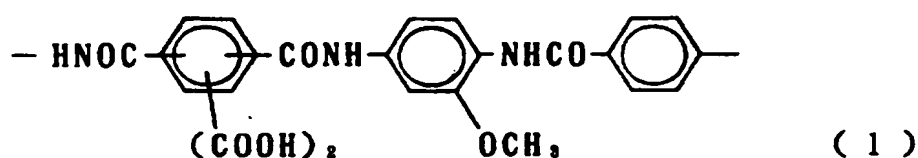
・ ・ 請 求 の 範 囲

(1) 導体上にポリイミド前駆体樹脂層と感光性樹脂層が逐次に形成された積層体。

(2) 導体が銅箔又はステンレス箔である請求項 1 記載の積層体。

(3) ポリイミド前駆体樹脂が硬化後 $5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下の熱膨張係数を示すものである請求項 1 又は 2 記載の積層体。

(4) ポリイミド前駆体樹脂が下記一般式 (1)

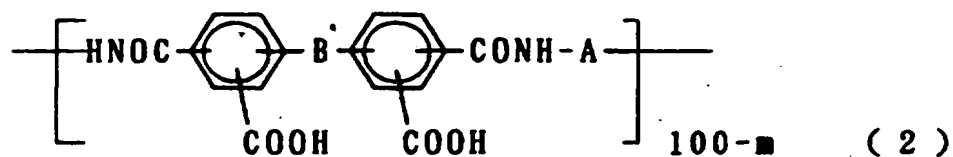


の繰り返し単位を有するものである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の積層体。

(5) ステンレス箔上にポリイミド前駆体樹脂層と感光性樹脂層とが逐次に形成された積層体からなる HDD サスペンションの製造に用いられる積層体。

(6) ポリイミド前駆体樹脂が下記一般式 (2)





(但し、式中 A は任意の 2 価の炭素数 17 以下の芳香族残基を示し、B は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{O}-$ の何れかを示し、m は 0 ~ 100 の整数である) で表される構成単位を主構成単位として有する樹脂である請求項 5 に記載の積層体。

(7) 感光性樹脂が酸現像型の樹脂である請求項 5 に記載の積層体。

(8) ステンレス箔が 10 ~ 70 μm の厚みである請求項 5 に記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ G11B5/60, G11B21/21

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ G11B5/60, G11B21/21

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1965 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	JP, 8-45213, A (Nippon Mektron, Ltd.), February 16, 1996 (16. 02. 96), Paragraph Nos. 0008 to 0010, 0018, 0026, Fig. 3 (Family: none)	1, 2, 5, 7
A	JP, 5-54516, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), March 5, 1993 (05. 03. 93), Paragraph Nos. 0007 to 0009 (Family: none)	1, 2, 5, 8
A	JP, 6-37459, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), February 10, 1994 (10. 02. 94), Paragraph Nos. 0005 to 0006, 0008 (Family: none)	4, 6
A	JP, 6-268378, A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), September 22, 1994 (22. 09. 94), Paragraph Nos. 0008 to 0009, 0016, 0020 (Family: none)	1, 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

March 26, 1996 (26. 03. 96)

Date of mailing of the international search report

April 23, 1996 (23. 04. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G11B5/60, G11B21/21

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G11B5/60, G11B21/21

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1965-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1996年
 日本国登録実用新案公報 1994-1996年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E	JP, 8-45213, A (日本メクトロン株式会社), 16. 2月. 1996 (16. 02. 96), 項目 0008-0010, 0018, 0026, 図3 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 7
A	JP, 5-54516, A (松下電器産業株式会社), 5. 3月. 1993 (05. 03. 93), 項目 0007-0009 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
 の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
 に引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
 性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
 がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 03. 96

国際調査報告の発送日

23.04.96

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 洋一

5 D 7 8 1 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP. 6-37459, A (日立化成工業株式会社), 10. 2月. 1994 (10. 02. 94), 項目 0005-0006, 0008 (ファミリーなし)	4, 6
A	JP. 6-268378, A (沖電気工業株式会社), 22. 9月. 1994 (22. 09. 94), 項目 0008-0009, 0016-0020 (ファミリーなし)	1, 2